

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56902

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 1/04	M A B	8218-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-208754	(71)出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)8月5日	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(72)発明者	田中 康之 東京都八王子市打越町1481-184
		(72)発明者	日置 祐一 和歌山県和歌山市六十谷1293-7
		(72)発明者	市川 直哉 兵庫県明石市魚住町41番1号 住友ゴム工業株式会社魚住寮
		(74)代理人	弁理士 渡邊 隆文 (外2名)

(54)【発明の名称】 脱蛋白天然ゴム

(57)【要約】

【構成】 天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中の蛋白質が窒素含有率で0.02%以下まで除去されているか、あるいは上記生ゴム中の蛋白質が、生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な3280cm<sup>-1</sup>の吸収が認められないレベルにまで除去されている、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴムである。

【効果】 本発明の脱蛋白天然ゴムは、天然ゴム中の蛋白質に起因すると思われるアレルギーの対策品として有用であると共に、通常の天然ゴムにない種々の優れた特性を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴムラテックスから生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率において0.02%以下のレベルまで除去されたことを特徴とする、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴム。

【請求項2】天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中のタンパク質が、生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたことを特徴とする、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、天然ゴムは、自動車用タイヤ、ベルト、接着剤などの工業用品から手袋などの家庭用品まで幅広く利用されている。かかる天然ゴムは、ゴム分のほか、水、タンパク質、無機塩類などを含むラテックスとして得られる。そして、天然ゴムラテックスからゴム分を凝固させて生ゴム（クレープゴムまたはスモークドシートゴム）が得られ、この生ゴムから素練り、配合剤の配合、成形、加硫を経て目的とするゴム製品が製造される。

【0003】ところが、近時、天然ゴム製品を使用した手術用手袋や各種カテーテル、麻酔用マスク等の医療用具が原因で患者が呼吸困難、アナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、虚脱、チアノーゼ等）を起こすことが米国で報告された。また、アレルギーの既往症をもつ女性が天然ゴムからつくった家庭用ゴム手袋を使用した際、手の痛み、じんましん、眼の周囲の血管性浮腫が現れた等の症例も報告されている。

【0004】その原因としては、天然ゴム中の蛋白質であろうと推測されており、米国の食品医薬品局（FDA）は天然ゴム製品の製造業者に蛋白質量を少なくするよう働きかけているという。また、天然ゴム中の蛋白質を低減することは、天然ゴムの吸水率の低減に寄与し天然ゴム製品の絶縁性等の電気特性を改善する。非ゴム分がほぼ完全に除去されている事によって、エネルギーロスの少なく機械特性に優れたゴム製品を製造するために有利な原料を提供する。改善されたクリープ特性や耐老化性を持つゴム製品を製造するために有利な原料を提供する。天然ゴムの大きな欠点に天然物特有の産地、産出時期等の違いにより原料特性が安定しないと言う欠点があった。その原因となっている非ゴム成分が除去されることにより、加硫特性の不安定さがなくなり、合成ゴムと同様に一定した品質を有する原料ゴムとなり、天然ゴム製品の機械特性の精度向上に役立つ。

【0005】天然ゴム中の蛋白質含有量の低減方法としては、ラテックスを充分に水洗する方法が従来より採用

されている。すなわち、(i)非常に希釈したラテックス中のゴム粒子を凝集させる、(ii)非常に希釈したラテックスを遠心分離機にかけて濃縮ラテックスを分離する、(iii)ラテックスを透析するなどする方法が知られている。

【0006】また、他の方法として、(a)蛋白質をバクテリアまたは酵素にて分解する、(b)ラテックスにアルカリを加えて加熱し、蛋白質を分解させる、(c)石鹼類により、ゴム粒子に吸着されている蛋白質を遊離させる等の方法が知られている。実際に行う場合には、これらの方法を適当に組み合わせて行われ、下記のような脱蛋白天然ゴムが生産されたことがある。

## (1) クレープH

ラテックスのpHが7.1になる程度に少量のアンモニアを加えて、6～48時間攪拌すると、この間に蛋白質は採液後ラテックス中に混入したバクテリアと酵素的作用により分解する。この場合、できあがった先行凝固物を除いたあと、分解生成物を遠心分離またはクリーミングを行って除去した後、クレープに仕上げる。

## (2) クレープG

アンモニアで安定化したラテックスに石鹼またはその他の界面活性剤を加えて蛋白質を吸着させ、遠心分離を繰り返してラテックスから塩と蛋白質を除去する。ついで、これを非常に希釈して凝固させ、クレープに仕上げる。

## (3) クレープCD

これは、ロールにかけける前の新鮮凝固物を流水中に漬け、蛋白質を加水分解させ、透析により分離した後、クレープに仕上げる。

【0007】一方、改善された脱蛋白天然ゴムとして、アンモニア保存の濃縮ラテックスのアンモニア濃度を0.2%に下げたうえで、保存剤としてナフテン酸アンモニウム0.4phrを添加後、蛋白質分解酵素suprase0.25phrを添加し、20時間酵素分解をする。その後、ラテックスを希釈し、リン酸で凝固させる方法でつくられるものが提案されている（天然ゴム、vol. 6, No. 8, 274-281 (1974)）。

【0008】ところで、天然ゴムの蛋白質含有率は通常ケールダール法によって決定される窒素含有率（N%）の6.3倍量で表されてきた。新鮮な天然ゴムラテックス（フィールドラテックス）で固形分に対する重量%として約3～5重量%（N%として約0.5～0.8）、市販の精製ラテックスおよび生ゴム（スモークドシートゴム）で約2重量%（N%として約0.3）以上である。これら一般市販の天然ゴムに比較して、上記脱蛋白天然ゴムの含有蛋白質量は大幅に低下しているものの、N%としてクレープCDで0.11、後者の改善された方法によるもので0.06であり、脱蛋白は完全ではなくアレルギー対策としては不十分な材料であった。

【0009】本発明の目的は、天然ゴムから蛋白質およ

びその他の不純物を除去し、吸水性の改善された、電気絶縁性の高い、エネルギーロスの小さくて機械特性に優れ、しかも無色透明の外観特性に優れた、新規材料として有用な脱蛋白天然ゴムを提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段および作用】本発明の脱蛋白天然ゴムは、実質的に蛋白質を含有しないものであって、天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率が0.02%以下のレベルまで除去されたことを特徴とする。一般に、天然ゴムは、分子量がそれぞれ100万～250万と10万～20万の高分子量成分と低分子量成分との混合体であることが知られている。高分子量成分は、低分子量成分が天然ゴムに含まれているアブノーマル基を介して相互に結合し分枝したものと推測されている。本来の生合成で生成したと考えられる分子量10万の低分子量ゴム1分子に、分子間結合に介在するペプチド分子が1分子即ち窒素原子（原子量14）が1原子結合したときの窒素含量は0.014%である。この量に相当する窒素は除去されずに残ると考えられる。したがって、不可避免的に0.02%程度以下の窒素含量は残存するため、窒素含有率が0.02%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、完全に蛋白質が除去されていると判断される。

【0011】また、本発明の脱蛋白天然ゴムは、天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中のタンパク質が、生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたことを特徴とする。前記のように、天然ゴム中の蛋白質の含有量はその窒素含有量から推定できるが、高度に脱蛋白した天然ゴムにおいては、蛋白質量を窒素含有量から推定する方法では完全に正確であるとはいえないことが、本発明者らによってなされた脱蛋白精製ゴムの赤外線吸収スペクトルの研究によって判明した。その理由は、ゴム分子に結合した蛋白質が存在し、蛋白質が蛋白分解酵素によって加水分解された後も、ゴムとの結合部にアミノ酸あるいは短鎖のペプチド分子が残る為である。一方、蛋白質のアレルギー作用は高分子ポリペプチドに特有なもので、アミノ酸や短鎖のペプチド分子にはアレルギー作用の心配はない。

【0012】そこで、蛋白質が除去されたことをより正確に確認するために、本発明者らによって開発された赤外線吸収スペクトルによる分析手法の採用が望ましい。すなわち、本発明者らは、種々のレベルに精製した天然ゴムについてフーリエ変換赤外線分光器を用いて赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果をNaumannら(Biopolymers 26, 795.)のペプチド類の赤外線吸収スペクトルと比較検討する事により、蛋白質が除去されるとゴム分子と結合した短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の $\text{>N-H}$ に起因する $3315\sim3320\text{ cm}^{-1}$ は残るがポリペプチドに起因する $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消滅することを

明らかにした。従って、本発明の脱蛋白天然ゴムは望ましくはそのフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいて $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が検出できないレベルまで精製された天然ゴムである。

【0013】本発明のように、蛋白質がほぼ完全に除去された天然ゴムは従来まったく得られていない。この脱蛋白天然ゴムは、実質的に蛋白質を含有しないものであるため、天然ゴムのアレルギー対策として有用であることはもとより、脱蛋白天然ゴムとして通常の天然ゴムとは異なる特性（低吸水性、電気特性、低ヒステリシスロス、無色透明等）を発揮するとともに天然物特有のロット間格差がなくなり高精度製品用の高品質の原料となることが期待される。

【0014】また、天然ゴムは貯蔵中に硬化が進むストレージハードニングの現象があり、使用時可塑化の為に索練り作業が欠かせない不便さがあったが、蛋白質を完全に除去した天然ゴムはこの現象を示さない事が判明した。さらに天然ゴムは、イソプレンの構造単位をもち多数の共役二重結合を有するポリエンであるカロチノイドを不純物として含有する為、着色していること又経時により着色が濃くなる欠点を有していたが、蛋白質を低減する過程でカロチノイド系不純物も除去され、合成ゴムに劣らない無色透明の天然ゴムが得られる。

【0015】本発明の脱蛋白天然ゴムは、ラテックスに蛋白分解酵素を添加し、蛋白質を分解させた後、界面活性剤によって繰り返し洗浄する事によって得られる。洗浄は遠心分離などで行えばよい。本発明の脱蛋白天然ゴムを得るための出発原料となるラテックスは、天然のゴムの木から得られたフィールドラテックスを意味し、ラテックスは市販のアンモニア処理ラテックスでも新鮮なフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。

【0016】前記蛋白分解酵素としては、特に限定されず、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの酵母由来のものいずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。また、界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン性界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤がある。カルボン酸系界面活性剤としては、例えば炭素数が6以上30以下である脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ロジン酸塩、ダイマー酸塩、ポリマー酸塩、トール油脂肪酸塩等が挙げられ、好ましくは炭素数10～20のカルボン酸塩である。炭素数が6以下では蛋白質及び不純物の分散・乳化が不十分であり、炭素数30以上では水に分散し難くなる。

【0017】前記スルホン酸系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンス

ルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。硫酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、トリスチレン化フェノール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノール硫酸エステル塩等が挙げられる。リン酸エステル系界面活性剤としてはアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物の塩としては、金属塩（Na, K, Ca, Mg, Zn等）、アンモニウム塩、アミン塩（トリエタノールアミン塩等）などがあげられる。

【0018】また、非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などが好適に使用される。ポリオキシアルキレンエーテル系の非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリオールアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレントリスチレン化フェノールエーテルなどがあげられる。前記ポリオールとしては、炭素数2～12の多価アルコールがあげられ、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース、ペンタエリスリトール、ソルビタンなどが挙げられる。

【0019】ポリオキシアルキレンエステル系の非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。多価アルコール脂肪酸エステル系の非イオン界面活性剤としては、炭素数2～12の多価アルコールの脂肪酸エステルまたはポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルがあげられる。より具体的には、例えばソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物（例えばポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなど）も使用可能である。

【0020】糖脂肪酸エステルの非イオン界面活性剤としては、例えばショ糖、グルコース、マルトース、フラクトース、多糖類の脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。アルキルポリグリコシド系の非イオン界面活性剤としては、例えばアルキルグリコシド、アルキルポリグリコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグリコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグリコシドなどが挙げられ、これらの脂肪酸エステル類も挙げられる。また、

これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

【0021】これらの界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば炭素数4～30のアルキル基があげられる。また、ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するものがあげられ、例えば酸化エチレンの付加モル数が1～50モル程度のもものがあげられる。また、前記脂肪酸としては、例えば炭素数4～30の直鎖または分岐した飽和または不飽和脂肪酸が挙げられる。

【0022】蛋白分解酵素で天然ゴムラテックス中の蛋白質を分解させるには、蛋白分解酵素をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックスに約10～0.001重量%の割合で添加する。添加量が0.001重量%未満の場合は添加量が少なすぎて十分な効果が得られず、10重量%を超えると量が多すぎてコストアップにつながると共に、酵素の活性も低下する。

【0023】また、酵素を添加するにあたり、他の添加剤、例えばpH調整剤としてリン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、リン酸ナトリウム等のリン酸塩や酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、さらに硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、コハク酸等の酸類またはその塩、あるいはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を併用しても構わない。また、酵素としてリパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ、ラッカーゼ、セルラーゼ等の酵素と併用する事が出来る。

【0024】さらに、必要に応じてステレンスルホン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、多環型芳香族スルホン酸共重合体、アクリル酸及び無水マレイン酸ホモポリマー及び共重合体、イソブチレン-アクリル酸、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の分散剤を併用することができる。

【0025】酵素による処理時間としては特に限定されないが、数分から1週間程度処理を行うことが好ましい。また、ラテックスは攪拌しても良いし、静置でもかまわない。また、必要に応じて温度調節を行っても良く、適当な温度としては、5℃～90℃、好ましくは20℃～60℃である。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0026】界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、例えば酵素処理を完了したラテックスに界面活性剤を添加し遠心分離法する方法が好適に採用できる。その際、界面活性剤はラテックスに対して0.001～10重量%の範囲で添加するのが適当である。また、遠心分離に代えて、ラテックス粒子を凝集させて分離する洗浄方法を採用することもできる。遠心分離は1回ないし数回行えばよい。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ゴムラテックスを組み合わせ

用いることもできる。

【0027】なお、以上の説明では、酵素分解後、界面活性剤を添加してラテックスを洗浄したが、酵素と界面活性剤とは同時に添加して処理してもよい。また、本発明の脱蛋白天然ゴムを得る方法は特に限定されるものではない。

【0028】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明の脱蛋白天然ゴムについてを説明する。

実施例1

蛋白分解酵素としてノボルディスクバイオインダストリー(株)のアルカラーゼ2.0M、天然ゴムラテックスはソクテック(マレイシア)社の固形ゴム分60.2%のものを使用した。

【0029】天然ゴムラテックス15mlを200mlの蒸留水で希釈し、0.12%のナフテン酸ソーダで安定化した。磷酸二水素ナトリウムを添加してpHを9.2に調製した。アルカラーゼ2.0Mを0.78gを10mlの蒸留水に分散させた後、前記希釈天然ゴムラテックスに加えた。さらに、pHを9.2に再調整した後、37℃で24時間維持した。酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤Triton X-100(東邦化学工業社製)を1%の濃度で添加し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を1%のTriton X-100(前出)を含む蒸留水200mlに再分散させ、再度遠心分離した。この作業を3回繰り返した後、クリームの分散液に塩化カルシウムを添加して固形ゴムを単離した。

【0030】単離した固形ゴムを真空乾燥した後、16時間アセトン抽出を行った。次いで、1%濃度でトルエンに溶解し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生成した透明のゴム溶液を分離した後、過剰のメタノール中に沈澱させた。得られた固形ゴムを真空下室温で乾燥した。

比較例1

天然ゴムラテックスを蒸留水で15倍に希釈し、1%のTriton X-100(前出)で安定化させた。この希釈ラテックスを11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を1%のTriton X-100(前出)を含む同じ量の蒸留水に再分散させ、再度遠心分離した。この作業を3回繰り返した後、クリームの分散液に塩化カルシウムを添加して固形ゴムを単離した。単離した固形ゴムは実施例1と同様に処理した。

比較例2

天然ゴムラテックスを蒸留水で5倍に希釈した後、1%蟻酸を加え、固形ゴムを単離した。単離した固形ゴムは実施例1と同様に処理した。

【0031】これらの固形ゴムの窒素含有率をRRIM試験法(Rubber Research Institute of Malaysia(1973). 'SMR Bulletin No.7')によって分析した。また、赤外線吸収スペクトルは、KBrディスク上にフィルムを成形しJASCO 5300フーリエ変換赤外線分光器によって吸光度を測定した。表1に分析結果を示す。実施例試料は窒素含有率は0.01%以下であり、図1からも明らかな様に3320cm<sup>-1</sup>の短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の吸収は存在するが3280cm<sup>-1</sup>の高分子ポリペプチドの吸収は検出できない。

【0032】比較例1の試料はかなりのレベルまで精製されているが、窒素含量で0.04%であり、このレベルでは短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の吸収に加えて3280cm<sup>-1</sup>のポリペプチド吸収が残っている。比較例2の試料は、今回の処理で市販ゴムよりも蛋白質レベルが低減しているが、窒素含有率で0.16%でありポリペプチドの吸収が非常に強い。

【0033】

【表1】

脱蛋白天然ゴムの窒素含量と赤外線吸収スペクトルの解析結果

試料	窒素含有量(%)	赤外線吸収スペクトル (cm <sup>-1</sup> )
実施例1	0.01以下	3320
比較例1	0.04	3316, 3280
比較例2	0.35	3280

【0034】実施例2

天然ゴムラテックスにはガスリー社(マレイシア)の高アンモニアタイプの市販ラテックスを使用した。固形ゴム分62.0%であった。0.12%のナフテン酸ソーダ水溶液で上記天然ゴムラテックスを固形ゴム分が10重量%になるよう希釈した。磷酸二水素ナトリウムを添

加してpHを9.2に調製した上、アルカラーゼ2.0Mをゴム分10gに対して0.87gの割合で加えた。さらに、pHを9.2に再調製した後、37℃で24時間維持した。

【0035】酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤Triton X-100(前出)の1%

水溶液を加えてゴム分濃度を8%に調整し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分をTriton X-100（前出）の1%水溶液で分散させ、ゴム分濃度が約8%になる様に調整した上で再度遠心分離をした。さらに遠心分離操作を一度繰り返した後、得られたクリームを蒸留水に分散し固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0036】このラテックスから得られた生ゴムの窒素量は0.009%であり、その赤外線吸収スペクトルには $3320\text{cm}^{-1}$ の吸収は存在するが $3280\text{cm}^{-1}$ の吸収は認められなかった。生ゴム試験用フィルムの作成はラテックス36gを $18\text{cm} \times 12\text{cm}$ のガラス板上に流延

#### 加硫ゴム作成用ラテックス配合

成 分	配 合 量 (重量部)	
	乾燥試料	ラテックス
ラテックス	100	200
ミルクカゼイン (10% 水溶液)	0.1	1
分散液-1 ZnO 20%	1	5
S* 20%	1	
Bz** 10%	0.5	
固形分 (%)		49.8

\* S 硫黄

\*\*Bz ジブチル ジカドミート

【0039】得られた未加硫シートおよび加硫シートのそれぞれの機械的強度測定は、JIS4号ダンベルを用いて試験速度500mm/分で引張強度、切断時伸びおよ

#### (1) 未加硫シート

引張り強度: 7.18 MPa (7.85)  
 切断時伸び: 1180 % (1160)  
 500モジュラス: 0.45 MPa (0.52)

#### (2) 加硫シート

引張り強度: 23.7 MPa (24.3)  
 切断時伸び: 840 % (850)  
 500モジュラス: 2.66 MPa (2.68)  
 引き裂き強さ: 101.6 kN/M (90.9)

また、生ゴムは、無色透明性に優れていた。さらにその吸水性は0.87% (6.74)と改善されおり、電気抵抗について表面抵抗 $6.6 \times 10^{12}$  ( $2.7 \times 10^{10}$ )、体積抵抗が $6.9 \times 10^{15}$  ( $2.0 \times 10^{14}$ )と大きく電気絶縁性に優れていた。

【0040】図2に本実施例の加硫試料の粘弾性スペクトルを示す。tan  $\delta$ のピーク位置および大きさについては大差ないが、-20℃以上の温度域で実施例試料のtan  $\delta$ 値は明らかに低くなっており、実用領域でのエネル

し、室温に放置して乾燥した後ガラス板から剥して、ガラス面に接していた面を一日乾燥させた。次いで真空中で乾燥して試験試料とした。

【0037】加硫ゴム試験用フィルムは固形ゴム分50%に調製した上で下記配合を行って、48時間放置後上記と同様にしてフィルムを作成した。さらに100℃のオーブン中で30分間加熱して加硫し試験試料とした。なお、比較用試料として、精製前のラテックスから同様の試料を作成した。

【0038】

【表2】

ギモジュラスを調べた。その結果を以下に示す。( )内の数値は比較試料の測定値である。

ギーロスの少ない材料であることを示している。さらに、生ゴムのストレージハードニングの促進試験の結果を表3に示す。

【0041】生ゴムの試料フィルムを2枚重ね合わせ、ウオーレスの可塑性計測定試料を専用打ち抜き器で作成した。常法に従いウオーレスの可塑性を測定し、初期可塑性とした。次いで、4Aのモレキュラーシーブをいれた容器内に入れて60℃で24時間放置した試料の可塑性を測定した。両者の差がストレージハードニングの目

安となる。

【0042】

【表3】

脱蛋白天然ゴムのストレージハードニング促進テスト結果

試料	初期可塑性 P	加熱処理後可塑性 P*	dP (P*-P)
実施例試料	57	60	3
比較試料	56	93	37

【0043】表3から、実施例試料は殆ど硬化が進行していないことがわかる。

【0044】

【発明の効果】本発明の脱蛋白天然ゴムは、天然ゴムラテックスから生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率において0.02以下のレベルまで除去するか、あるいは天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中のタンパク質が、生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたものであるため、実質的に蛋白質を含有せず、従って天然ゴムに起因するアレルギー対策として有用である。また、本発明の脱蛋白天然ゴムは、通常

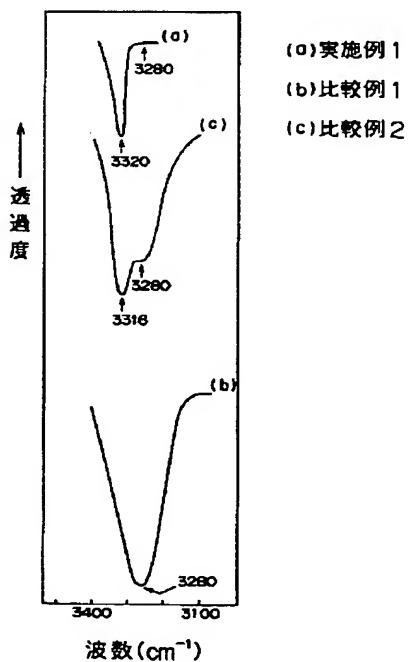
の天然ゴムに比べて、吸水性が改善され、電気絶縁性の高い、エネルギーロスの小さくて機械特性に優れており、天然物特有の品質のばらつきもなくなるため、高精度で高品質な原料となる。さらに、蛋白質が実質的に除去されることによりストレージハードニングがなくなり、また合成ゴムに劣らない無色透明な天然ゴムとなるという効果もある。

【図面の簡単な説明】

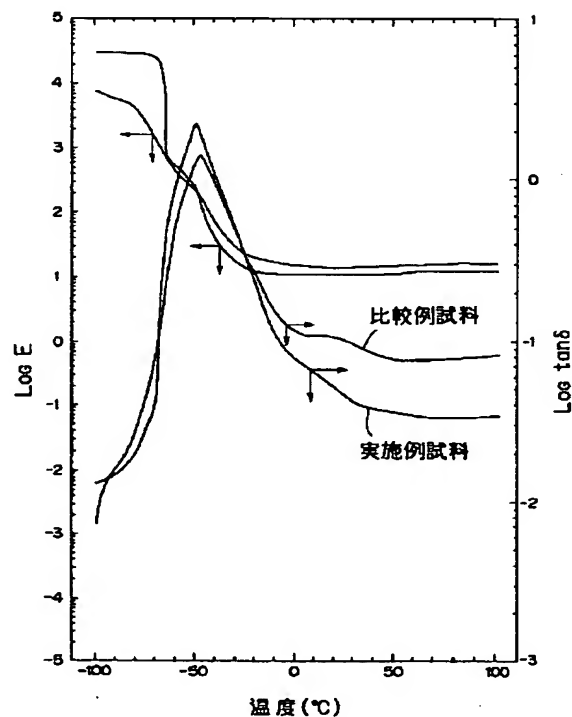
【図1】実施例および比較例で得た脱蛋白天然ゴムの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例2の加硫試料の粘弾性スペクトルを示すグラフである。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年7月15日

【補正内容】

【手続補正1】

【0033】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

脱蛋白天然ゴムの窒素含量と赤外線吸収スペクトルの解析結果

試料	窒素含有量 (%)	赤外線吸収スペクトル ( $\text{cm}^{-1}$ )
実施例1	0.01以下	3320
比較例1	0.04	3316, 3280
比較例2	0.16	3280



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)6月17日

【公開番号】特開平6-56902

【公開日】平成6年(1994)3月1日

【年通号数】公開特許公報6-570

【出願番号】特願平4-208754

【国際特許分類第6版】

C08C 1/04 MAB

【F1】

C08C 1/04 MAB 9362-4J

【手続補正書】

【提出日】平成8年10月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率において0.02%以下のレベルで、かつ生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたことを特徴とする、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段および作用】本発明の脱蛋白天然ゴムは、実質的に蛋白質を含有しないものであって、天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率において0.02%以下のレベルで、かつ生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたことを特徴とする。一般に、天然ゴムは、分子量がそれぞれ100万～250万と10万～20万の高分子量成分と低分子量成分との混合体であることが知られている。高分子量成分は、低分子量成分が天然ゴムに含まれているアブノーマル基を介して相互に結合し分枝したものと推測されている。本来の生合成で生成したと考えられる分子量10万の低分子量ゴム1分子に、分子間結合に介在するペプチド分子が1分子即ち窒素原子(原子量14)が1原子結合したときの窒素含量は0.014%である。この量に相当する窒素は除去されずに残ると考えられる。したがって、不可避的

に0.02%程度以下の窒素含量は残存するため、窒素含有率が0.02%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、完全に蛋白質が除去されていると判断される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】しかしながら、高度に脱蛋白した天然ゴムにおいては、蛋白質量を窒素含有量から推定する方法では完全に正確であるとはいえないことが、本発明者らによってなされた脱蛋白精製ゴムの赤外線吸収スペクトルの研究によって判明した。その理由は、ゴム分子に結合した蛋白質が存在し、蛋白質が蛋白分解酵素によって加水分解された後も、ゴムとの結合部にアミノ酸あるいは短鎖のペプチド分子が残る為である。一方、蛋白質のアレルギー作用は高分子ポリペプチドに特有なもので、アミノ酸や短鎖のペプチド分子にはアレルギー作用の心配はない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】そこで、蛋白質が除去されたことをより正確に確認するためには、上記窒素含有率の測定に加えて、本発明者らによって開発された赤外線吸収スペクトルによる分析手法を採用するのが望ましい。すなわち、本発明者らは、種々のレベルに精製した天然ゴムについてフーリエ変換赤外線分光器を用いて赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果をNaumannら(Biopolymers 26, 795.)のペプチド類の赤外線吸収スペクトルと比較検討する事により、蛋白質が除去されるとゴム分子と結合した短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の $\text{>N-H}$ に起因する $3315\sim3320\text{ cm}^{-1}$ は残るがポリペプチドに起因する $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消滅することを明らかにし

た。従って、本発明の脱蛋白天然ゴムは、窒素含有率が0.02%以下のレベルで、かつ生ゴムフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいて $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が検出されないレベルまで精製された天然ゴムである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【発明の効果】本発明の脱蛋白天然ゴムは、天然ゴムラテックスから得られる生ゴム中の蛋白質が、窒素含有率において0.02以下のレベルで、かつ生ゴムフィルム

の赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な $3280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められないレベルにまで除去されたものであるため、実質的に蛋白質を含有せず、従って天然ゴムに起因するアレルギー対策として有用である。また、本発明の脱蛋白天然ゴムは、通常の天然ゴムに比べて、吸水性が改善され、電気絶縁性が高く、エネルギーロスが小さくて機械特性に優れており、天然物特有の品質のばらつきもなくなるため、高精度で高品質な原料となる。さらに、蛋白質が実質的に除去されることによりストレージハードニングがなくなり、また合成ゴムに劣らない無色透明な天然ゴムとなるという効果もある。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056902

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C08C 1/04

(21)Application number : 04-208754

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD  
KAO CORP

(22)Date of filing : 05.08.1992

(72)Inventor : TANAKA YASUYUKI  
HIOKI YUICHI  
ICHIKAWA NAOYA

## (54) DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the deproteinized natural rubber which causes no allergy due to protein, absorbs little water, and has high electric insulation properties by removing protein from a natural rubber latex below a specified content.

**CONSTITUTION:** The rubber contg. no protein is obt'd. by removing protein from a natural rubber latex to a protein content of raw rubber (in term of nitrogen content) of up to 0.02% or to such a protein content that the characteristic absorption of polypeptide at 3280cm<sup>-1</sup> disappears in the infrared absorption spectrum of a raw rubber film formed. The removal is carried out by adding protease (e.g. one derived from a bacteria) to a natural rubber latex obtained from a natural rubber tree to decompose protein and repeatedly cleaning the latex with a surfactant (e.g. a sodium alkylbenzenesulfonate).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2905005

[Date of registration] 26.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]